

MÉTODOS E RECURSOS DA ANÁLISE QUÍMICA

Giuliana Ratti*

RATTI, G. Métodos e recursos da análise química. *Rev. de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, Suplemento 2: 81-88, 1997.

RESUMO: Análises químicas dos mais variados materiais têm sido normalmente feitas, por várias técnicas, e são uma ferramenta importante para a confecção e controle de produtos em geral. A experiência adquirida pelos analistas pode ser importante para um maior conhecimento de amostras desconhecidas, sem histórico ou procedência, como materiais confeccionados pelo Homem em sua caminhada rumo aos dias atuais. Os recursos que a análise química oferece são o conhecimento dos elementos presentes e sua quantidade. Através destas informações, muitas conclusões quanto a origem, características e peculiaridades podem ser obtidas, por estudiosos dos materiais analisados. Os métodos de análise química atualmente disponíveis são ágeis e precisos, aplicando-se aos mais variados materiais e revelando sua composição qualitativa e quantitativa. A maioria é destrutiva, isto é, altera completamente a amostra para a análise, mas técnicas não destrutivas também estão disponíveis, podendo ser de grande valia para estudos arqueológicos, principalmente se acopladas aos novos *softwares standardless* que permitem análises sem padrões similares.

UNITERMOS: Análise química — Caracterização tecnológica — Espectrometria.

Introdução

Análises químicas são atividade meio e não fim, pois embora sejam imprescindíveis em muitas pesquisas científicas e em todos os processos industriais, são ferramentas para esclarecimento e controle.

Químicos analistas têm lidado com os mais variados materiais, aprendendo a quantificá-los, para que outros os entendam, usem e/ou aperfeiçoem. Argilas, feldspatos, areias e rochas sempre estiveram ao alcance do Homem em seu habitat, bem como ouro, ferro, outros metais e pigmentos foram-lhe sendo familiares. As miscelâneas intuitivas de diferentes materiais feitas no passado podem hoje ser entendidas e localizadas no tempo,

pelo perfeito conhecimento da composição química e datação isotópica.

Dosagens dos teores dos principais componentes de um material podem definir suas características e origem, assim como a quantificação de elementos menores e traços pode dirimir dúvidas quanto às sub-espécies do grupo definido pela análise dos maiores. Kowalski (1972) é uma referência clássica no âmbito da Arqueologia, pois neste seu trabalho pioneiro, reconheceu a origem de artefatos obsidianos através da análise de dez elementos-traços.

A quantificação de elementos-traço em ossos e tecidos calcificados é de grande interesse, pois a concentração dos traços essenciais pode revelar o crescimento e as doenças que ocorreram em vida, bem como alguma peculiaridade quanto a adsorções do ambiente “post-mortem” (tipos de sedimentos, fluidos de percolação, alterações intempéricas) a que foram submetidos ao longo dos séculos. A

(*) Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

quantificação de ligas metálicas, objetos cerâmicos e pigmentos pode ser feita, auxiliando o estudo do estágio cultural, movimento populacional e rotas de comércio do passado (Jones, 1993).

Laboratórios químicos já instalados em nosso país podem ser de grande valia para pesquisas arqueológicas, visto que importantes informações podem ser obtidas por métodos muito bem conhecidos pelos químicos envolvidos com a Química Analítica.

Os métodos de análise química são normalmente classificados em categorias que agrupam sua técnica básica, como gravimétricos, titrimétricos, colorimétricos ou instrumentais (emissão ou absorção, Infravermelho, Raios X, etc.). Neste trabalho, decidiu-se agrupá-los em função de um detalhe importante para a preservação da amostra: sua eventual destruição.

Métodos de Análise Química: destrutivos e não destrutivos

A maioria dos métodos de análise química é destrutiva, isto é, deve-se atacar o material a ser analisado, por queima ou solubilização, alterando-o por completo. Este detalhe não costuma ser considerado importante, já que análises químicas são rotineiramente feitas sobre poucas gramas criteriosamente amostradas em toneladas de material. Para estudos arqueológicos, porém, este pode ser um fator importante ou mesmo limitante, seja pela quantidade de material disponível, como por sua preservação para múltiplos estudos.

Métodos destrutivos

Quando a quantidade de material coletado permite sua destruição, vários métodos podem ser utilizados, relacionados a seguir:

Via Úmida (VU)

Análises químicas por Via Úmida, também chamadas de Análises Clássicas, eram a única ferramenta disponível ao final da 2ª Guerra Mundial. Envolviam grandes manipulações para separações sucessivas, por precipitações e reprecipitações de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO e MgO . Os óxidos alcalinos (Na_2O e K_2O) eram determinados com muita dificuldade. Para análises rotineiras menos precisas, a duração poderia ser de 4 dias, enquanto as de precisão demandavam de 7 a 8 dias. Elementos-

traço eram determinados com muita dificuldade, por poucos especialistas em Universidades.

Em 1960, já se conseguia uma análise completa em 2 dias, com uma só precipitação, de sílica, e dosagem dos restantes por colorimetria ou titrimetria. Este ainda é o panorama dos nossos dias, para laboratórios químicos que não dispõem de instrumental.

Aplicações: Análises químicas por Via Úmida, às portas do ano 2.000, já não são quase usadas, pela grande disponibilidade e rapidez dos métodos instrumentais, mas para pequena demanda mensal, ainda são úteis, seja pelo baixo custo em implantação como pela alta confiabilidade dos resultados, ao se manipular massas reais.

Espectrofotometria de Absorção Atômica (AA)

O Espectrômetro de Absorção Atômica (AA) surgiu na década de 50, com a fama de ser totalmente livre de interferências, possibilitando a dosagem de muitos elementos na mesma solução, sem separações prévias nem manipulações demoradas. Cresceu e sofisticou-se com geradores de hidretos e fornos de grafite. Mas os problemas com interferências por ionizações, diferenças de matriz, insolubilidade de alguns materiais em ácidos e demora por sequencialidade de dosagens fez com que outras técnicas fossem exploradas.

Um aparelho de AAS é constituído, basicamente, por um sistema de nebulização e vaporização de soluções, uma fonte de energia (chama) para atomização e excitação dos elementos, uma fonte de emissão de linhas de ressonância (lâmpada de cátodo oco), e um sistema de detecção do sinal.

A amostra é submetida ao AA em solução. O elemento a ser analisado estará em solução na forma de cátion (*ânions não são dosados em AA*), estará num aerossol após a nebulização e será dissociado e vaporizado devido à temperatura da chama, passando para átomo no estado fundamental. Nesta condição, é suscetível a outra fonte de energia presente no sistema, que é o feixe de luz emitido pela lâmpada de cátodo oco, cujo cátodo é do mesmo metal que se quer dosar, e portanto, de λ idêntico aos permitidos ao elemento de interesse. O átomo *absorve* essa energia, e um detector colocado no percurso do feixe *lê* a quantidade de energia *roubada* (proporcional à quantidade de átomos presentes), e compara com soluções de teores conhecidos, podendo-se assim quantificar o elemento.

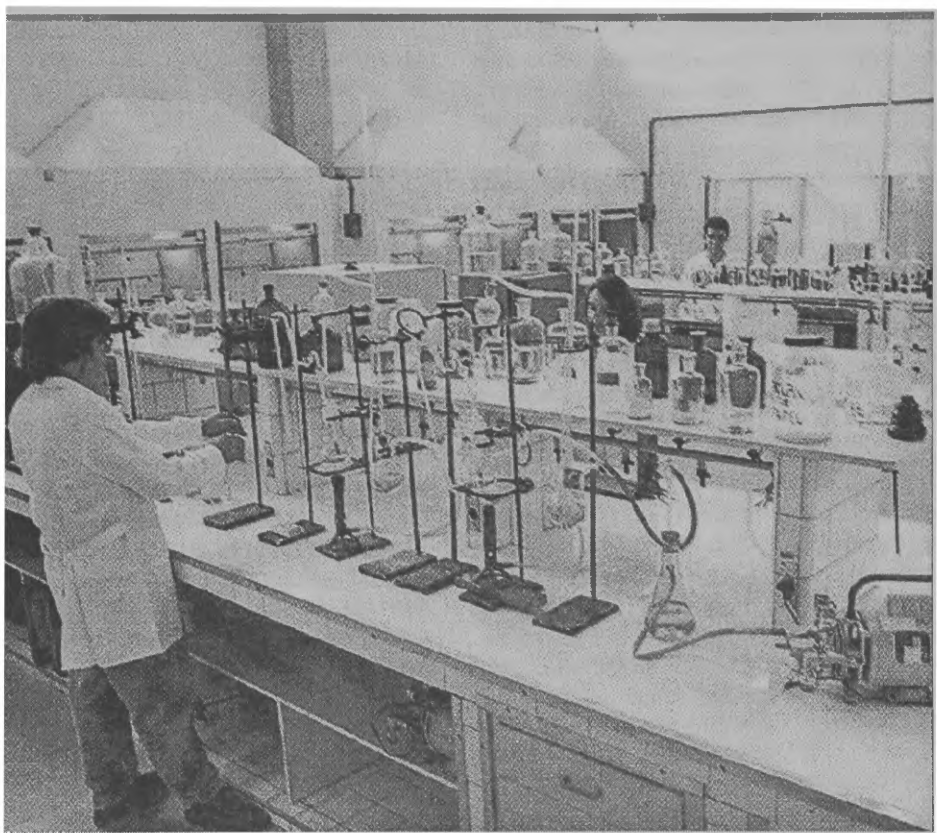


Fig. 1— Laboratório Químico para análises químicas por Via Úmida.

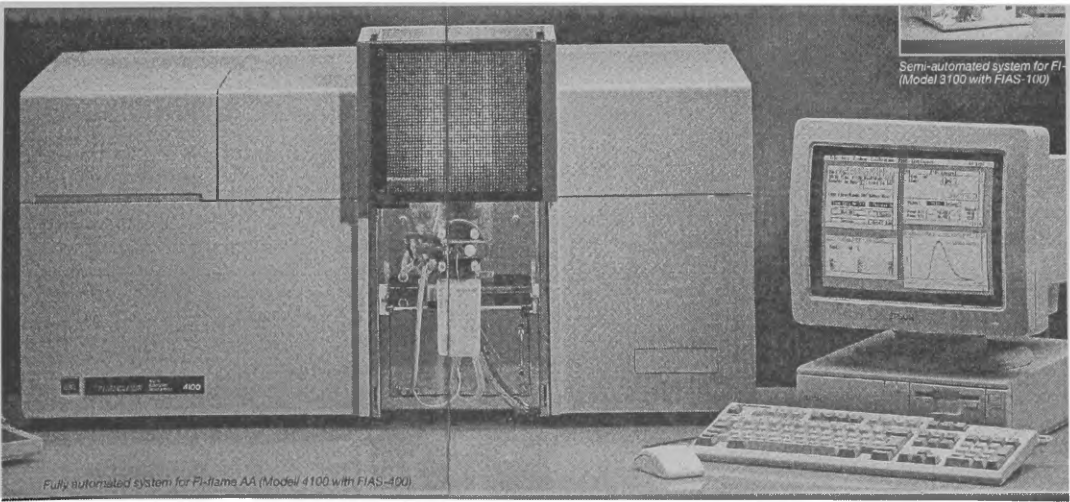


Fig. 2— Espectrofotômetro de Absorção Atômica – Chama.

Aplicações: A técnica do AA é eficiente para a dosagem de quase todos os metais, na faixa de ppm. Cerca de 45 elementos podem ser dosados, alguns com maior grau de dificuldade, outros com métodos simples e bem conhecidos. Nos últimos anos, tem sido preterida pelo ICP, de custo pouco maior e muito maior sensibilidade.

- Espectrometria de emissão Óptica

O Espectrômetro de Emissão Óptica (EO) é da mesma época do AA, e suas principais limitações nestes anos de uso foram a pouca precisão, as interferências interelementares e a demora na interpretação dos resultados.

O princípio da técnica está na queima da amostra por um arco voltaico, entre dois eletrodos de grafite, e registro das transições ocorridas (em chapas fotográficas, antigamente). A evolução da técnica levou ao Quantômetro, mais usado em metalurgia, mas a técnica continua baseando-se na comparação da resposta da amostra com padrões muito parecidos, após queima da amostra.

Aplicações: Análises qualitativas e quantitativas podem ser feitas, para quase todos os elementos da tabela periódica. Mais usada para controle de produção, em indústrias.

- Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma de Acoplamento Induzido (ICP-AES)

A Espectrometria de Emissão por Plasma de Acoplamento Induzido (ICP) surgiu na década de 70, e vem tendo boa aceitação por reunir algumas das vantagens do AAS e da EO, como a possibilidade teórica de se dosar qualquer elemento na mesma solução ou queima. Entre as técnicas de emissão atômica, o ICP é o que possui a mais energética fonte de excitação, gerando o maior número de transições eletrônicas e, portanto, de raios passíveis de serem detectadas e níveis melhores de detecção.

Um ICP é constituído, basicamente, por um sistema de vaporização e nebulização — como um AA — uma fonte de geração de plasma, um sistema óptico, um sistema de detecção da resposta do átomo à excitação e um microcomputador para comando do conjunto e tratamento dos dados.

SPECTROFLAME MODULA

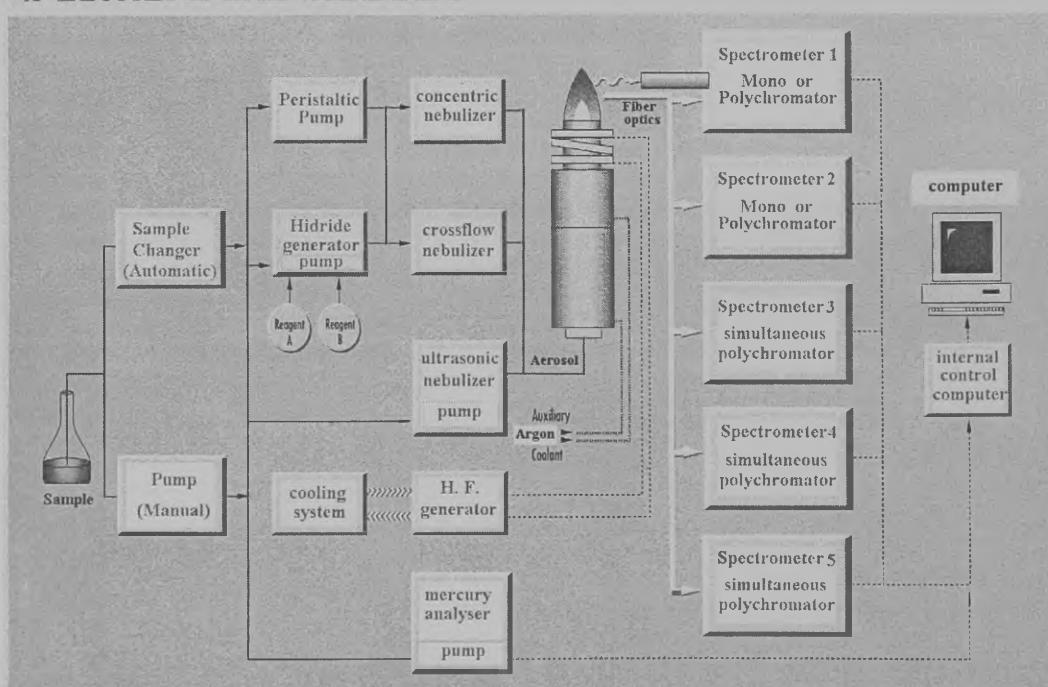


Figura 3 — Esquema de funcionamento de um ICP-AES

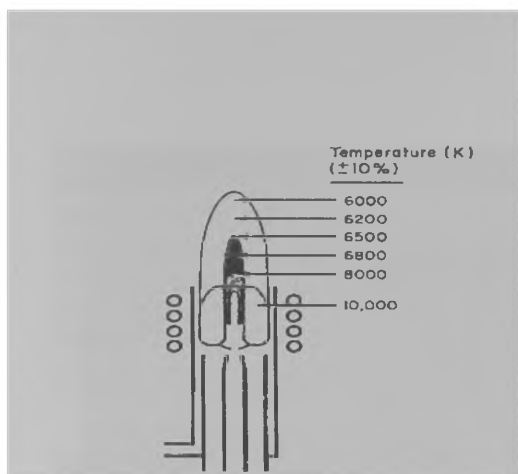


Fig. 4 — Temperaturas obtidas em uma tocha de ICP.

O plasma, chamado 4º estado da matéria, é formado por mecanismos de colisão entre moléculas e íons de Argônio em um campo magnético induzido por radiofrequência. O fluxo de argônio é ionizado pelo campo magnético produzido pela bobina de indução, e as partículas de argônio encontram resistência, produzindo aquecimento e mais ionização. Um plasma em forma de chama de vela aparece sobre a tocha de quartzo e se autosustenta pela continuidade do processo. A temperatura obtida no plasma, perto da bobina indutora, é de 10.000 K.

Existem atualmente ICP sequenciais e/ou simultâneos, tanto para análises de amostras líquidas como sólidas (Spark). Nos equipamentos sequenciais, um monocromador desloca-se até o ponto do espectro em que se encontra a linha escolhida para a dosagem, varrendo um pequeno intervalo (0,1 nm) ou fixando-se sobre o pico para a quantificação.

Aplicações: Quase todos os elementos da tabela periódica podem ser analisados em um ICP sequencial, com boa precisão e reprodutibilidade, desde que uma avaliação cuidadosa das amostras leve a calibrações adequadas. Os limites de detecção são excelentes, na faixa de décimos de ppm em solução.

Métodos não-destrutivos

• Espectrometria por Fluorescência de Raios X (FRX)

A Espectrometria por Fluorescência de Raios-X é a principal técnica analítica não destrutiva que pode ser usada quando a preservação da amostra é importante para outros estudos, ou quando não deve ser destruída por solubilizações ou queima, para sua preservação para exposição ou estudos poste-

riores. A única limitação está no tamanho da amostra, que não pode exceder o tamanho do porta-amostras (40 mm de diâmetro).

A Fluorescência de Raios X (FRX), quando surgiu, teve muito sucesso entre os metalurgistas, e começou a ser usada para a análise de silicatos na década de 60. Tubos mais potentes, janelas mais finas, melhor geometria e novos cristais contribuíram para a evolução dos equipamentos. A dosagem em materiais sólidos, sem solubilizações, encantou os usuários, como aconteceu com a Espectrografia Óptica, e a velocidade na obtenção de análises muito contribuiu para que a técnica se difundisse amplamente.

Os primeiros equipamentos comercialmente disponíveis datam da década de 50. Atualmente, existem dois tipos de FRX: espectrômetros por dispersão por comprimento de onda (λ) WDS, e por dispersão de energia (keV) EDS. Os EDS são os comumente acoplados a microscópios eletrônicos, os WDS são os dedicados a análises químicas tradicionais. As principais diferenças entre as duas técnicas de Raios X, WDS e EDS, estão embasadas na fonte de excitação, no número de elementos analisáveis, na velocidade de análise e no seu preço.

Os equipamentos de Fluorescência de Raios X são compostos, basicamente, por um tubo que gera radiação X, colimadores para tornar o feixe paralelo, cristais para difratar a radiação (só em WDS), detectores e amplificadores de sinais, e seletor de altura de pulso, para transformar em números a resposta do átomo à excitação.

A resposta do átomo à excitação é uma radiação secundária, denominada *fluorescente* (daí o nome *fluorescência*), e é característica do átomo que a emitiu. Conhecendo-se os ângulos de reflexão (WDS) ou a energia de excitação (EDS) e as intensidades dessa radiação, é possível identificar e quantificar o elemento emissor, por comparação com padrões parecidos com as amostras.

A FRX é uma técnica que traz muitas vantagens, se comparada às outras: é não-destrutiva e não altera as amostras, pode ser feita sobre sólidos (pós, metais, cerâmicos, plásticos) ou líquidos, pode ser uma análise qualitativa (varredura) ou quantitativa, quase todos os elementos da Tabela Periódica podem ser dosados, inclusive ânions, a exatidão e reprodutibilidade são altas e as faixas de concentração são amplas (de ppm a perto de 100%).

Aplicações: Tanto em WDS como em EDS, análises qualitativas, isto é, identificação dos elementos presentes, são feitas com muita facilidade,

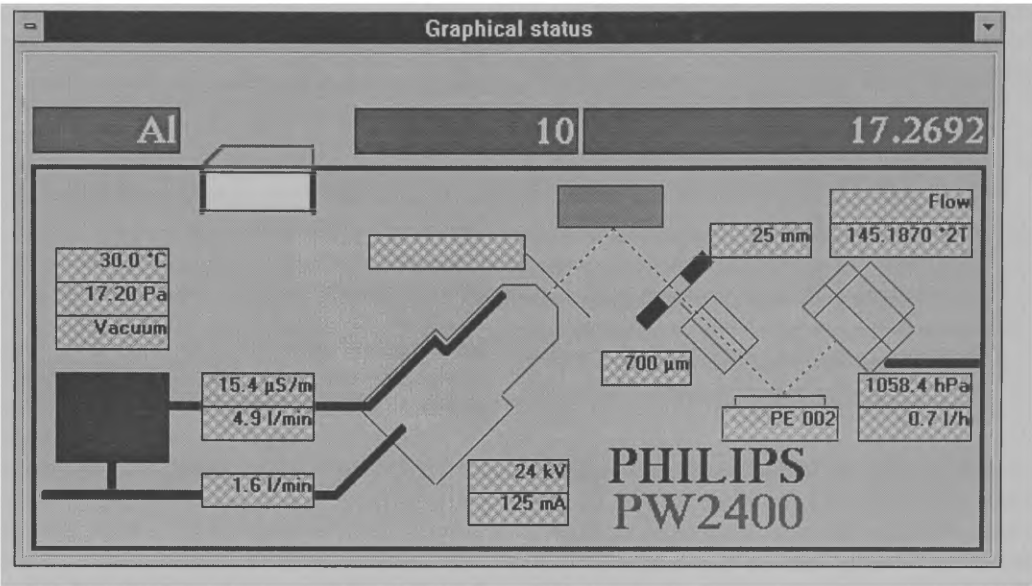


Fig. 5 — Esquema de um equipamento de Fluorescência de Raios X WDS.

The table displays the periodic table of elements, with the title "Analysed elements". The elements are arranged in rows and columns, with the following elements highlighted in a darker shade, indicating they are the ones that can be analyzed by FRX:

Analysed elements																	
Elements																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	L	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	A															
		L	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		A	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

At the bottom of the table, there are three buttons: "OK", "Cancel", and "Help".

Fig. 6 — Elementos que podem ser analisados por FRX

praticamente sem interferências e de forma muito fácil. Para a quantificação dos elementos de interesse, a técnica de Raios X é eminentemente comparativa, isto é, requer um conjunto de padrões para cada tipo de material a ser analisado. A disponibilidade de padrões, hoje em dia, é grande e não constitui problema ao uso desta técnica.

• Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Não é propriamente uma técnica de análise química, nem totalmente não-destrutiva, já que as amostras precisam ser metalizadas (cobertura de Carbono ou Ouro) e ficam alteradas em seu aspecto, mas pode ser importante se acoplada com

acessório para microanálise por Raios X e para amostras de pequeno tamanho. O MEV pode ser considerado uma ferramenta para detalhamento de estudos, como a distribuição preferencial de Pb em ossos (Jones, 1993).

Análises “Standardless” por Fluorescência de Raios X

O principal avanço da FRX aconteceu recentemente. Até o início desta década, melhorias das condições instrumentais trouxeram avanços como melhor resolução e limites inferiores de dosagem cada vez mais baixos, mas o grande salto iniciou

Tabela 1 — Basalto – Padrão Internacional BR (Resultados em % de Óxidos)

	Real	UQ2	Semiq		Real	UQ2	Semiq
F	0.1	nd	nd	CdO	?	nd	nd
Na ₂ O	3.05	3.41	2.95	In ₂ O ₃	?	nd	nd
MgO	13.28	13.2	11.44	SnO ₂	0.001	nd	nd
Al ₂ O ₃	10.21	10.9	12.4	Sb ₂ O ₃	?	nd	nd
SiO ₂	38.2	39.0	37.8	TeO ₂	?	nd	nd
P ₂ O ₅	1.04	1.10	3.84	I	?	nd	nd
SO ₃	0.097	0.075	?	Cs ₂ O	0.0001	nd	nd
Cl	0.037	0.054	?	BaO	0.135	0.119	nd
Ar	?	nd	nd	La ₂ O ₃	0.009	0.012	nd
K ₂ O	1.40	1.37	1.57	CeO ₂	0.017	0.011	?
CaO	13.8	13.4	13.6	Pr ₆ O ₁₁	?	nd	nd
Sc ₂ O ₃	0.004	0.007	nd	Nd ₂ O ₃	0.007	nd	nd
TiO ₂	2.60	2.03	2.57	Sm ₂ O ₃	0.0014	nd	nd
V ₂ O ₅	0.042	0.065	?	Eu ₂ O ₃	0.0004	nd	nd
Cr ₂ O ₃	0.055	0.065	0.059	Gd ₂ O ₃	?	nd	nd
MnO	0.20	0.19	0.24	Tb ₄ O ₇	?	nd	nd
Fe ₂ O ₃	12.9	11.9	12.1	Dy ₂ O ₃	?	nd	nd
Co ₃ O ₄	0.006	0.016	0.020	Ho ₂ O ₃	?	nd	nd
NiO	0.033	0.025	0.055	Er ₂ O ₃	?	nd	nd
CuO	0.009	0.007	?	Tm ₂ O ₃	?	nd	nd
ZnO	0.018	0.019	0.018	Yb ₂ O ₃	0.0002	nd	nd
Ga ₂ O ₃	0.0025	0.0029	nd	Lu ₂ O ₃	?	nd	nd
GeO ₂	?	nd	nd	HfO ₂	?	nd	nd
As ₂ O ₃	?	nd	nd	Ta ₂ O ₅	?	nd	nd
SeO ₂	?	nd	nd	WO ₃	?	nd	nd
Br	?	nd	nd	Re ₂ O ₇	?	nd	nd
Rb ₂ O	0.056	0.0037	0.0044	OsO ₄	?	nd	nd
SrO	0.156	0.131	0.173	IrO ₂	?	nd	nd
Y ₂ O ₃	0.0038	0.0027	nd	PtO ₂	?	nd	nd
ZrO ₂	0.034	0.032	0.033	Au	?	nd	nd
Nb ₂ O ₅	0.014	0.013	0.015	Hg	?	nd	nd
MoO ₃	?	nd	nd	Tl ₂ O ₃	?	nd	nd
RuO ₄	?	nd	nd	PbO	0.0008	nd	nd
Rh	?	nd	nd	Bi ₂ O ₃	?	nd	nd
PdO	?	nd	nd	ThO ₂	0.0014	nd	nd
Ag ₂ O	?	nd	nd	U ₃ O ₈	0.001	nd	nd

em 1989, com a comercialização dos *softwares standardless*. Usando o velho conceito da sensibilidade instrumental, de forma nova (a *sensitividade como calibração para cada elemento*), pode-se hoje analisar 76 elementos químicos, em 15 minutos, sem o auxílio de padrões, sem levantar curvas de calibração e sem preparação das amostras. São análises semiquantitativas confiáveis, muitas vezes podendo ser comparadas às quantitativas, e de particular interesse a estudos onde as amostras são variadas e não podem ser destruídas.

Exemplo de análise *standardless* pode ser visto na Tabela 1, onde a coluna *real* expressa o valor recomendado na literatura (Govindaraju, 1984), enquanto *UQ2* e *Semiq* mostram teores obtidos por dois diferentes *softwares*.

Conclusões

Os vários métodos de análise química discutidos representam recursos de grande valia para o conhecimento dos mais variados materiais. O atual estado da arte em análises químicas é uma ferramenta de grande auxílio para estudos arqueológicos, pois pode levar à exata composição de toda e qualquer amostra, mesmo sem destruí-la.

A análise química pode descortinar um panorama, para o arqueólogo, que o químico não vislumbra em seu trabalho, pois a análise química é um meio para grandes fins. Participar dos trabalhos e estar a par do fim é a parte gratificante do trabalho do químico.

RATTI, G. Chemical analysis methods and resources. *Rev. de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, Suplemento 2: 81-88, 1997.

ABSTRACT: Chemical analysis of a wide range of materials have been carried out using different techniques, and they are an important tool to make and control industrial products. The analyst's knowledge could be useful to a better understanding of samples without information, like materials done by Mankind. Chemical resources offer the knowledge of composition and quantification. With this information, one can know a lot about origin, characteristics, and peculiarities of materials. Chemical methods, nowadays, are nimble and accurate, quickly show quality and quantity composition, but the majority of them are destructive, that is, they alter the sample completely, by dissolution or burner. Fortunately, a few non-destructive methods are available and could be very important to archeological research, strengthened by new standardless softwares.

UNITERMOS: Chemical analysis — Tecnological characterization — Spectrometry.

Referências bibliográficas

- | | |
|---|---|
| GOVINDARAJU, K.,
1984 <i>Geostand. News.</i> , VIII.
JONES, K.W.
1993 Synchrotron Radiation-Induced X-Ray
Emission. R.E. Van Grieken e A.A. | Marcowics, (Eds.) <i>Handbook of X-Ray
Spectrometry</i> . New York, Marcel Dekker:
411-52.
KOWALSKI, B.R.; SCHATZKI, F.T.; STROSS, F.H.
1972 <i>Anal. Chem.</i> 44:2176. |
|---|---|